

## 掺锶量对羟基磷灰石形貌及其荧光特性的影响

赵 欣, 王德平, 邱雯青, 叶 松

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘 要:** 采用水热合成法制备了一系列具有不同微观形貌和荧光性能的掺锶羟基磷灰石粉末。通过 X 射线衍射、红外光谱、电子能谱、扫描电镜和荧光光谱表征样品的物相、形貌及荧光性能。结果表明: 所制备的样品形貌为 1~3  $\mu\text{m}$  的由微小晶粒聚集而成的球形颗粒, 但随着掺锶量的变化, 组成球形颗粒的微小晶粒形貌会出现较大的差异。未掺锶羟基磷灰石晶粒形貌为短棒状, 随着掺锶量的增加, 微小晶粒逐渐变为片状而后转变为长棒状。样品能在紫外光(波长 351 nm)激发下发出明亮的蓝色荧光(波长 375~500 nm, 最强峰位 432 nm), 且荧光强度随掺锶量增加先增强, 而后减弱, 在掺锶量为 30mol%时达到最大。

**关 键 词:** 锶羟基磷灰石; 发光材料; 水热法

中图分类号: TQ129 文献标识码: A

## Influence of Strontium on Hydroxyapatite Morphology and Luminescence Characteristics

ZHAO Xin, WANG De-Ping, QIU Wen-Qing, YE Song

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Strontium Hydroxyapatite ( $\text{Sr}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $x=0, 3, 5, 10$ ) powder with fluorescence property was successfully synthesized by a facile hydrothermal process. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectra, field emission scanning electron microscope and photoluminescence excitation and emission spectra were employed to analyze phase change, characteristics and fluorescence property of samples. The experimental results indicate that the morphology of samples is spherical particle ( $D=1\sim2\ \mu\text{m}$ ), and with the amount of strontium changed from 0 to 100mol%, the morphology of spherical particle changes from short nanorods to nanosheets and then long nanorods. The samples show an intense and bright blue emission from 375 nm to 500 nm centered at 432 nm under long-wavelength UV light excitation (351 nm). The PL emission intensity firstly increases and then decreases with increasing the strontium content. When strontium content is 30%, the PL emission intensity reaches the maximum.

**Key words:** strontium hydroxyapatite; luminescence; hydrothermal

羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp)是脊椎动物骨骼中的重要矿物, 合成的 HAp 由于具有良好的生物相容性、对人体组织无毒性及良好的选择性吸附等特点而被广泛应用于骨组织修复<sup>[1]</sup>、药物载体<sup>[2]</sup>、

色谱<sup>[3]</sup>或环境治理<sup>[4]</sup>等领域。另外, 当 HAp 的  $\text{Ca}^{2+}$  被  $\text{Sr}^{2+}$  等离子部分或全部取代后, 还能形成不同类型的固溶体, 并能促进成骨细胞增殖或抑制破骨细胞活性等<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2012-02-02; 收到修改稿日期: 2012-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(51072133); 上海市科委基础研究重点项目(12JC1408500)

National Natural Science Funds Projects Shanghai (51072133); Science and Technology Foundation Research Project (12JC1408500)

作者简介: 赵 欣(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhaoxin\_cynthia@163.com

通讯作者: 王德平, 教授. E-mail: wdpshk@tongji.edu.cn

近年来,有关 HAp 材料的多功能化的研究也受到了越来越多的关注,并成为无机生物材料研究领域中的热点之一。例如,可赋予 HAp 磁性能,使其兼具良好的吸附性能和磁性能,用于污水处理中重金属物质的分离<sup>[6]</sup>,或用作药物载体中的磁靶向定向给药<sup>[7]</sup>等。还可赋予 HAp 荧光性能,用于药物缓释量的标定、药物缓释的监控及药物示踪等生物医学领域<sup>[8]</sup>。但是相关研究使用的都是容易光致褪色和易分解的荧光染料<sup>[9]</sup>、本身含有重金属离子的稀土元素<sup>[10]</sup>或半导体量子点材料<sup>[11]</sup>等,影响材料的生物安全性。为改善这些亟需解决的问题,本工作尝试将锶离子作为掺杂元素添加于 HAp 中,并通过晶格缺陷作用,形成一种荧光强度可调的 HAp 材料。重点考察掺锶量对 HAp 晶体形貌特征和荧光性能的影响,并对荧光性能随锶离子含量的变化规律及其原理进行简要分析。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

按化学计量比将  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  以及适量的柠檬酸三钠和模板剂 CTAB 溶于 50 mL 去离子水中,剧烈搅拌 30 min 后,将混合液移至高压釜中,在 180℃ 下保温 24 h。冷却至室温后,将溶液中的沉淀离心分离,使用去离子水和乙醇反复清洗。而后在 80℃ 红外干燥箱内干燥 12 h,得到最终的 HAp 粉末样品。

为了获得含锶 HAp(SrHAp)样品,用按摩尔比配制的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  混合物替换,表 1 为不同掺锶量 HAp 配方标识。

### 1.2 性能表征

使用 D/max2550VB3+/PC 型 X 射线粉末多晶衍射仪(XRD)对样品晶相分析;使用 EQUINOXSS/HYPERION2000 型红外光谱仪(FT-IR)对样品化学组成进行分析;使用 PHI 5000C ESCA System 型光电子能谱(XPS)对样品中各离子的结合能进行分析;使用 970CRT 型荧光分光光度计记录样品的荧光激

发光谱和荧光发射光谱;使用 Quanta 200 FEG 型场发射环境扫描电镜(SEM)对样品形貌进行观察。

## 2 结果及讨论

### 2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同样品的 XRD 图谱,由图可知不含锶的 HAp 的 XRD 图谱与 HAp (JCPDS 09-0432)对应,而全锶 HAp 的 XRD 图谱则与 SrHAp(JCPDS 33-1348)对应较好,且峰型较为尖锐,这表明锶的添加对样品的结晶性能影响较大。表 2 为样品 S1、S2、S3 和 S4 对应晶相、(211)晶面峰位及晶胞参数。由表 2 可知,随着含锶量的增加, SrHAp(211)晶面衍射峰位向小角度方向偏移,且偏移量随掺锶量的增大而增大。由于锶离子半径大于钙离子半径( $\text{Ca}^{2+}$ 离子半径=0.100 nm;  $\text{Sr}^{2+}$ 离子半径=0.118 nm),掺锶后会引引起晶格畸变,并使晶胞参数对应增大。

### 2.2 FTIR 分析

图 2 为不同样品的 FTIR 图谱。554、596  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{PO}_4^{3-}$  的弯曲振动峰, 942、1023、1072  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{PO}_4^{3-}$  的不对称伸缩振动峰, 874  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{HPO}_4^{2-}$  的振动峰, 这些基团表明了存在羟基磷灰石结构<sup>[12-13]</sup>, 与 XRD 的分析结果相符合; 1405、1441  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动峰, 由制备过程水溶解空气中  $\text{CO}_2$  产

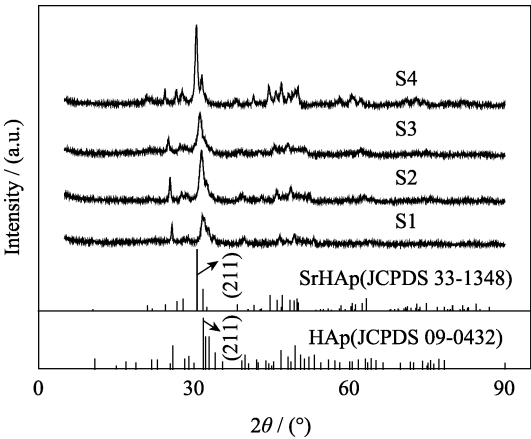


图 1 样品 S1、S2、S3 和 S4 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of samples S1, S2, S3 and S4

表 1 掺锶羟基磷灰石样品配方标识

Table 1 Formula of strontium hydroxyapatite samples			
Sample	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /mmol	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mmol	$\chi_{\text{Sr}} = n(\text{Sr}) / n(\text{Ca} + \text{Sr})$
S1	0	3	0
S2	0.9	2.1	0.3
S3	1.5	1.5	0.5
S4	3	0	1

表 2 不同样品对应晶相、(211)晶面峰位及晶胞参数

Table 2 Crystalline phase, peak position (211) and lattice parameters of different samples				
Sample	Product	$2\theta_{(211)}$	$(a=b)/\text{nm}$	$c/\text{nm}$
S1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	31.54	0.94533	0.69063
S2	$\text{Ca}_7\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	31.40	0.95299	0.70126
S3	$\text{Ca}_5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	31.22	0.95931	0.70945
S4	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	30.40	0.98235	0.72865

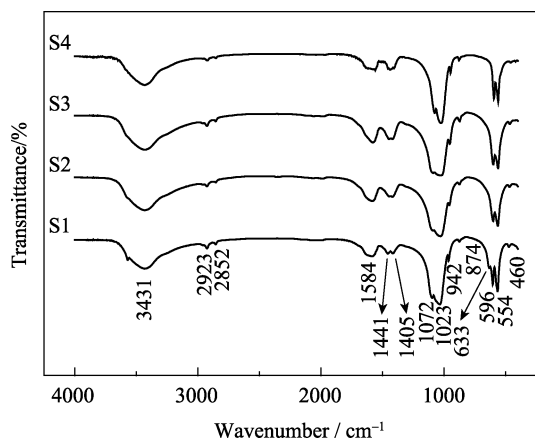


图 2 样品 S1、S2、S3 和 S4 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of samples S1, S2, S3 and S4

生<sup>[14]</sup>; 2852、2923  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2$  的振动峰, 为残留的表面活性剂 CTAB 产生; 3431  $\text{cm}^{-1}$  处振动带是羟基的特征振动峰。可见不同样品都存在  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及有机碳链, 且不同掺锶量羟基磷灰石 FTIR 图谱没有明显变化, 表明其基团组成相同。

### 2.3 SEM 分析

图 3 为不同样品的 SEM 照片。由图可知不同掺

锶量 HAp 颗粒呈球形均由微小晶粒聚集而成, 但随着掺锶量的不同, 组成球形颗粒的晶粒形貌发生了较大变化: 不掺锶量 HAp 组成颗粒的晶粒形貌为纳米短棒状结构(图 3(a)), 随着掺锶量的增加, 当  $X_{\text{Sr}}$  为 0.3 时转变为片状结构(图 3(b)), 当  $X_{\text{Sr}}$  增加至 0.5 时转变为棒状结构(图 3(c)), 至  $X_{\text{Sr}}$  为 1 时则可以很明显观察到长棒状结构(图 3(d))。

SrHAp 的形成包括成核和生长两个过程。在水热反应的前期, 由于 HAp 的溶度积很小, 因此成核速率高, 形成大量晶核。随着时间的延长晶体会发生取向生长。根据 Zhong 等<sup>[15-16]</sup>提出的“负离子配位多面体生长基元模型”, 在  $a$  轴方向生长基元主要是  $\text{OH}-\text{Ca}_6$ , 带正电荷; 在  $c$  轴方向生长基元主要是  $\text{Ca}-\text{P}_6\text{O}_{24}$ , 带负电荷。 $\text{Ca}^{2+}$  在  $c$  轴方向与生长基元的连接数量多于  $a$  轴方向, 因此  $c$  轴方向的生长速率高于  $a$  轴方向, 导致通常形成棒状 HAp。当未掺锶时, HAp 的成核速率大于晶粒长大速度, 形成大量的纳米短棒状微小晶粒, 团聚形成的颗粒也较小(图 3(a))。但当掺入锶后, Christoffersen 等<sup>[17]</sup>认为锶对 HAp 晶体的生长有抑制作用, 张锐<sup>[18]</sup>实验证明锶的掺入对  $c$  轴生长的抑制作用大于  $a$ 、 $b$  轴, 因此

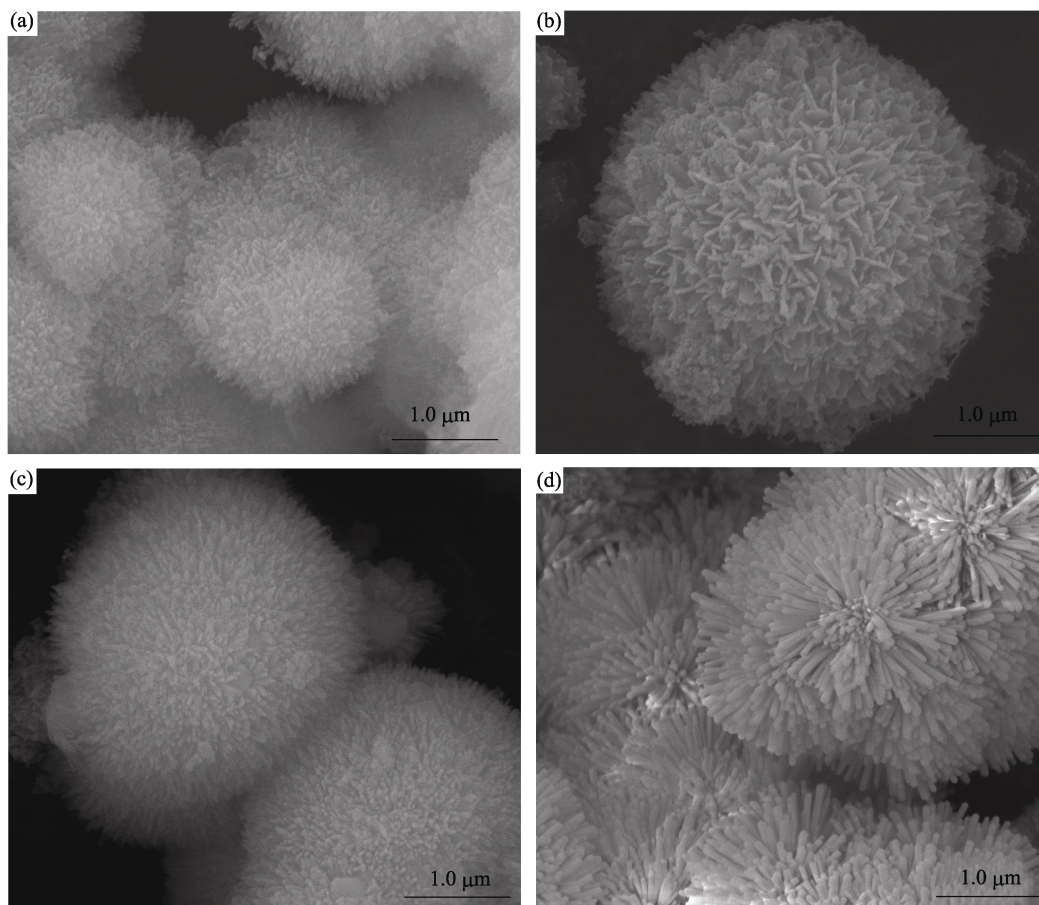


图 3 样品 S1 (a)、S2 (b)、S3(c)和 S4 (d)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of samples (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S4

随着掺锶量的增加,  $c$  轴的生长速率减小, 且接近或小于  $a$ 、 $b$  轴的生长速率, 从而导致晶体形貌的长径比减小甚至出现片状结构。Christoffersen 等<sup>[17]</sup>通过实验还证明锶对 HAp 的抑制作用随溶液中锶离子浓度增大而减弱。如图 3 所示, 当掺锶量增大到一定程度时, HAp 晶体的形貌变为棒状且随掺锶量增加长径比增大。沉淀颗粒在生长过程中自组装形成球状颗粒的行为是晶粒团聚成球形颗粒长大时其表面能最小, 球状结构最稳定。

## 2.4 掺锶量对荧光性能的影响及其机理分析

图 4 (a)和(b)分别为样品 S1、S2、S3 和 S4 的 PL 激发光谱和 PL 发射光谱。激发光在波长 325~375 nm 的紫外光范围内, 最大峰值为 351 nm。各样品的激发光波长相同, 说明其发光机理相同。各样品的荧光发射波长范围都位于 375~500 nm, 最大峰值为 432 nm, 呈明亮的蓝色荧光。但随着掺锶量的改变, 各样品的荧光发射强度有较大变化。 $X_{Sr}$  由 0 增加到 0.3 时, 荧光强度随掺锶量的增加而增强, 且

在  $X_{Sr}$  为 0.3 时达到最大值;  $X_{Sr}$  由 0.3 增加到 1 时, 荧光强度随掺锶量的增加反而减弱, 全锶 HAp 荧光强度小于不掺锶的 HAp。

图 5 为样品 S1、S2 和 S3 的 XPS 全谱, 各峰位电子结合能列于表 3 中。由图 5 可以看出, 随着  $X_{Sr}$  从 0、0.3 到 0.5 的增加, Ca2p3 的峰强逐渐减弱, 表明 HAp 晶体内 Ca 含量的逐渐减少, 晶格内的钙被取代; 同时  $X_{Sr}$  为 0.3 和 0.5 的 HAp XPS 谱中 P2p3 的峰比未掺锶的 HAp XPS 谱中 P2p3 的峰强度明显增大。这是由于锶 Sr3d 的峰与 P2p3 峰位接近, 相互重叠加强所致。图 6 为  $X_{Sr}$  为 0.3 和 0.5 的 P2p3 峰的分峰结果, 分别得到的 P2p3 和 Sr3d 的吸收峰表明锶进入了 HAp 晶格, 取代了钙的位置。这与 XRD 分析结果相符。

由表 3 各峰位的电子结合能数据分析可知,  $X_{Sr}$  从 0 增加到 0.3 时, 晶格离子( $O^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $P^{4+}$ )的电子结合能都增大, 这表明晶格离子周围电子云密度减小。Zhang 等<sup>[19]</sup>实验证明水热反应过程中存在的

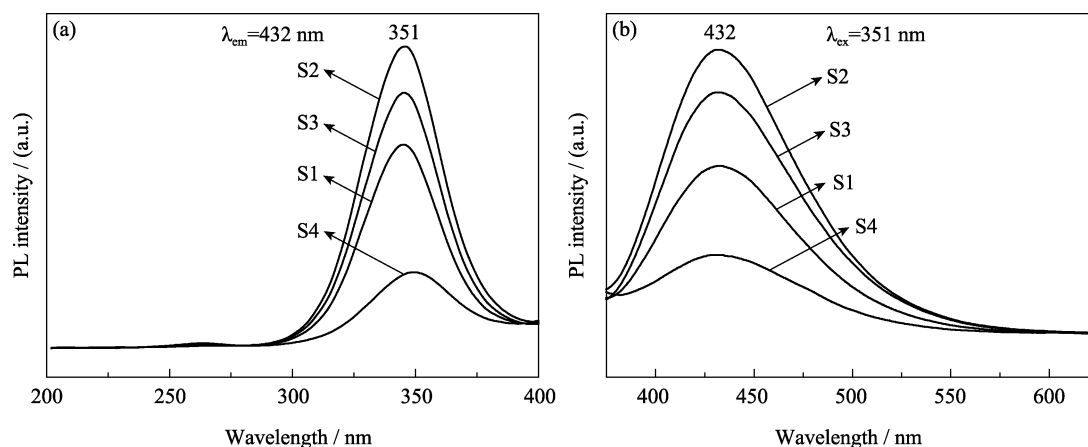


图 4 样品 S1、S2、S3 和 S4 的 PL 激发光谱(a)和 PL 发射光谱(b)

Fig. 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of samples S1, S2, S3 and S4

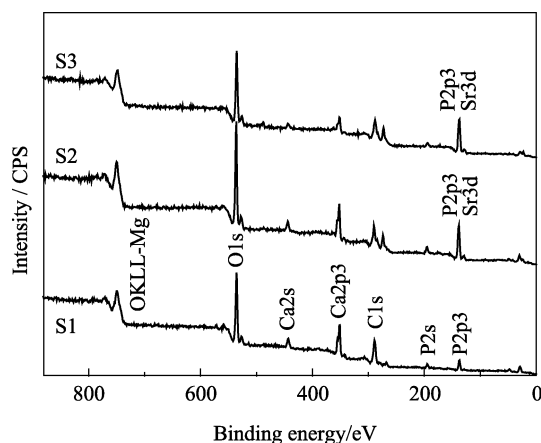


图 5 S1、S2 和 S3 样品的 XPS 全谱图

Fig. 5 XPS spectra of samples S1, S2 and S3

柠檬酸根分解产生的二氧化碳自由基( $CO_2^{\cdot-}$ )会进入 HAp 晶格间隙中并形成荧光发光中心。因而周围电子云密度的减小有利于  $CO_2^{\cdot-}$  发光中心电子吸收和发射, 引起荧光强度的增大; 反之,  $X_{Sr}$  从 0.3 增加到 0.5 时, 晶格离子的电子结合能减小, 电子云密度增大, 从而阻碍了  $CO_2^{\cdot-}$  发光中心的电子吸收和发射, 引起荧光强度的减小。

图 7 为对 C 进行分峰的分析结果。未掺锶的 C1s 具有两种成分: 288.62 eV 的 C-O 键中 C 的电子结合能, 对照 FTIR 图谱分析结果可知, 它与  $CO_3^{2-}$  有关, 也可能与对 HAp 荧光性能具有重要影响的  $CO_2^{\cdot-}$  有关; 291.26 eV 的 C-H 键中 C 的结合能, 对照 FTIR 图谱分析结果可知, 它与残留的 CTAB 中的  $-CH_2$  基

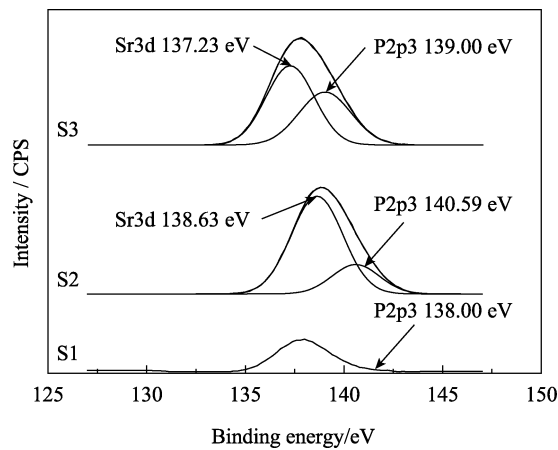


图 6 样品 S1、S2 和 S3 在 P2p3 处的 XPS 分峰谱图  
Fig. 6 XPS deconvulation for P2p3 peaks of samples S1, S2 and S3

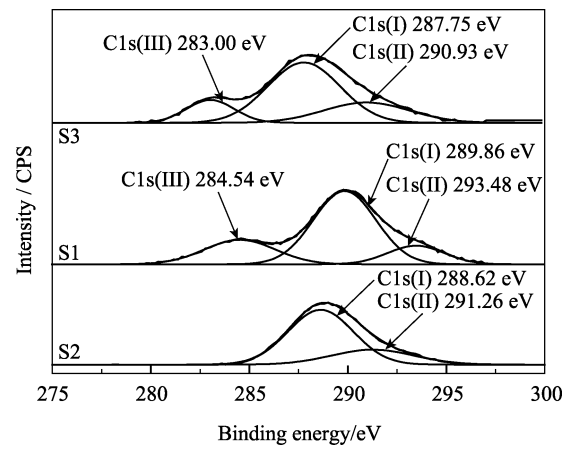


图 7 样品 S1、S2 和 S3 在 C1s 处的 XPS 分峰谱  
Fig. 7 XPS deconvulation for C1s of samples S1, S2 and S3

表 3 样品 S1、S2 和 S3 的各元素的电子结合能  
Table 3 XPS peak energies of samples S1, S2 and S3

Sample	OKLL-Mg	O1s	Ca2s	Ca2p1/2	Ca2p3/2	C1s	C1s(III)	P2s	P2p3	Sr3d
S1	750.20	535.80	443.21	355.40	352.20	289.00	—	195.06	138.00	—
S2	750.20	536.60	444.00	356.00	352.60	289.80	284.54	195.27	140.59	140.59
S3	750.20	535.60	443.82	355.00	351.80	288.00	283.00	194.20	139.00	137.23

团有关。从图 7 还可以看到  $X_{\text{Sr}}$  为 0.3 和 0.5 的 C 电子结合能状态较未掺锶的样品而言, 分别多出了 284.54 和 283.00 eV 的峰位, 表明掺锶后 C 的电子状态发生了改变。这是因为锶离子半径大于钙离子半径使得锶的外层电子比钙的外层电子活跃, 进而在取代钙离子后, 会改变周围 C 的电子状态。这一新出现的 C 的状态有利于提高锶 SrHAp 中的  $\text{CO}_2^-$  发光中心的电子吸收和发射比例, 使得掺锶后的 SrHAp 荧光强度增强。

根据荧光性能测试结果分析, 掺锶导致 HAp 中晶格离子结合能的变化对荧光性能的影响应该为主要因素, 而掺锶导致的  $\text{CO}_2^-$  发光中心中 C 的电子结合能状态的变化对荧光性能的影响则为次要因素。由结果分析可知, 当掺锶量较低时, 上述两种效应将起叠加效应, 即荧光强度随着掺锶量的增加而增强, 且在  $X_{\text{Sr}}$  为 0.3 处达到最大值。但当掺锶量继续增多后, HAp 的晶面间距持续增大, 从而导致晶格离子的结合能反而减少, 其结果是当  $X_{\text{Sr}}$  从 0.3 增加到 1 的过程中荧光强度的持续减少, 这与实验结果相一致。

### 3 结论

采用水热合成法制备了  $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})$  为 0、0.3、0.5 和 1 的 SrHAp 球状粉末, 样品能在紫外光的作用下(波长 344 nm)发出明亮的蓝色荧光(波长

350~570 nm, 最强峰位 427 nm)。实验结果表明, 随着  $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})$  从 0 到 1 的增加, 组成微球的晶粒形貌也相应地由短棒状( $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})=0$ )转变为片状( $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})=0.3$ )、短棒状( $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})=0.5$ )直至形成长棒状( $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})=1$ )结构的变化。但 HAp 晶体的荧光强度的变化却呈随掺锶量增加逐渐增强, 并在  $n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})$  为 0.3 时达到最大, 而后随掺锶量增加逐渐减弱的趋势。其原因与掺锶后 HAp 母相中的晶格离子的结合能变化、间隙杂质基团  $\text{CO}_2^-$  发光中心的电子吸收和发射能力的变化等有关。

### 参考文献:

[1] Brandt J, Henning S, Michler G, *et al.* Nanocrystalline hydroxyapatite for bone repair: an animal study. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2010, **21**(1): 283–294.

[2] Hou Z Y, Yang P P, Lian H Z, *et al.* Multifunctional hydroxyapatite nanofibers and microbelts as drug carriers. *Chemistry- A European Journal Chemistry-A European Journal*, 2009, **15**(28): 6973–6982.

[3] Murakami Y, Rikimra S, Sugo K, *et al.* Preparation of polyethylenimine-hydroxyapatite and its chromatographic use. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2009, **32**(2): 407–417.

[4] Bazarqan-Lari R, Bahrololoom M E, Nematı A, *et al.* Adsorption of Cu (II) ions from industrial wastewater on natu-

- ral hydroxyapatite extracted from bone ash. *Journal of Food Agriculture & Environment*, 2011, **2(1)**: 652–657.
- [5] Boanini E, Torricelli P, Fini M. Osteopenic bone cell response to strontium-substituted hydroxyapatite. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2011, **22(9)**: 2079–2088.
- [6] Feng Y A, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Adsorption of Cd (II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162(2)**: 487–494.
- [7] Guo Y P, Guo L H, Yao Y B, *et al.* Magnetic mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres with hierarchical nanostructure for drug delivery systems. *Chemical Communications*, 2011, **47(44)**: 12215–12217.
- [8] Liu H Y, Xi P X, Xie G Q, *et al.* Biocompatible hydroxyapatite nanoparticles as a redox luminescence switch. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2011, **16(8)**: 1135–1140.
- [9] Zhang M, Liu J K, Miao R, *et al.* Preparation and characterization of fluorescence probe from assembly hydroxyapatite nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 2010, **5(4)**: 675–679.
- [10] Han Y C, Wang X Y, Li S P. Biocompatible europium doped hydroxyapatite nanoparticles as a biological fluorescent probe. *Current Nanoscience*, 2010, **6(2)**: 178–183.
- [11] Hsieh M F, Li J K J, Lin C A J, *et al.* Tracking of vellular uptake of hydrophilic CdSe/ZnS quantum dots/hydroxyapatite composites nanoparticles in MC3T3-E1 osteoblast cells. *Journal of Nanoscience And Nanotechnology*, 2009, **9(4)**: 2758–2762.
- [12] Chen F, Wang Z C, Lin C J. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials Letters*, 2002, **57(4)**: 858–861.
- [13] Sonoda K, Furuzono T, Walsh D, *et al.* Influence of emulsion on crystal growth of hydroxyapatite. *Solid State Ionics*, 2002, **151(1-4)**: 321–327.
- [14] Kannan S, Lemos A F, Ferreira J M F. Synthesis and mechanical performance of biological-like hydroxyapatites. *Chemistry of Materials*, 2006, **18(8)**: 2181–2186.
- [15] Zhong W Z, Luo H S, Hua S K, *et al.* Crystal surface structure and its growth units of anionic coordination polyhedra. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, **33(4)**: 471–474.
- [16] Zhong W Z, Zhang X H, Luo H S, *et al.* Growth habit of nano-crystals - the application of growth unit model of anion coordination-polyhedra. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, **32(3)**: 239–244.
- [17] Christoffersen J, Christoffersen M R, Kolthoff N, *et al.* Effects of strontium ions on growth and dissolution of hydroxyapatite and on bone mineral detection. *Bone*, 1997, **20(1)**: 47–54.
- [18] 张 锐. 磷灰石纳米粒子的掺杂及其表征. 武汉: 武汉理工大学硕士论文, 2006.
- [19] Zhang C M, Yang J, Quan Z W, *et al.* Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: controllable synthesis and luminescence properties. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9(6)**: 2725–2733.